

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

23. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月24日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-081651  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-081651]

REC'D 13 MAY 2004

WIPO PCT

出願人  
Applicant(s):

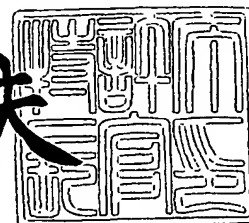
独立行政法人 科学技術振興機構  
大阪府  
大陽東洋酸素株式会社  
日新電機株式会社  
大塚化学株式会社  
大研化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 M150324PN1

【提出日】 平成15年 3月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府堺市野尻町 7 0 - 1 4 0

    【氏名】 末金 皇

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府和泉市いぶき野 3 丁目 5 - 1 2 - 3 0 1

    【氏名】 野坂 俊紀

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府枚方市香里ヶ丘 1 丁目 1 4 番地の 2、9 - 4 0 4

    【氏名】 中山 喜萬

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府堺市新金岡町 4 丁 6 - 1 2 - 3 0 8

    【氏名】 潘 路軍

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市西区靱本町 2 丁目 4 番 1 1 号 大陽東洋酸  
素株式会社内

    【氏名】 長坂 岳志

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市西区靱本町 2 丁目 4 番 1 1 号 大陽東洋酸  
素株式会社内

    【氏名】 坂井 徹

【発明者】

    【住所又は居所】 京都府京都市右京区梅津高畝町 4 7 番地 日新電機株式  
会社内

    【氏名】 土屋 宏之

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 大塚化学株式会社内

**【氏名】** 後藤 俊樹

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号 大研化学工業株式会社内

**【氏名】** 李 旭

**【特許出願人】**

**【持分】** 009/018

**【識別番号】** 396020800

**【氏名又は名称】** 科学技術振興事業団

**【特許出願人】**

**【持分】** 004/018

**【識別番号】** 000205627

**【氏名又は名称】** 大阪府

**【特許出願人】**

**【持分】** 002/018

**【識別番号】** 000208167

**【氏名又は名称】** 太陽東洋酸素株式会社

**【特許出願人】**

**【持分】** 001/018

**【識別番号】** 000003942

**【氏名又は名称】** 日新電機株式会社

**【特許出願人】**

**【持分】** 001/018

**【識別番号】** 000206901

**【氏名又は名称】** 大塚化学株式会社

## 【特許出願人】

【持分】 001/018  
【識別番号】 591040292  
【氏名又は名称】 大研化学工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100084342  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 三木 久巳  
【電話番号】 06(6263)2056

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 137096  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0102307  
【包括委任状番号】 0102308

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カーボンナノ構造物の高効率合成方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 キャリアガスと原料ガスを反応室に供給して触媒によりカーボンナノ構造物を製造する方法において、原料ガスの供給を開始するときに原料ガスを瞬時に所定流量で供給することを特徴とするカーボンナノ構造物の高効率合成方法。

【請求項 2】 キャリアガスと原料ガスを反応室に供給して触媒によりカーボンナノ構造物を製造する方法において、原料ガスの供給を瞬時に所定流量で開始する場合にはキャリアガスの流量をその分量だけ瞬時に低減させ、原料ガスの供給を瞬時に遮断する場合にはその分量だけキャリアガスの流量を瞬時に増大させて、キャリアガスと原料ガスの合計流量が常に一定になるように制御することを特徴とするカーボンナノ構造物の高効率合成方法。

【請求項 3】 キャリアガスと原料ガスを反応室に供給して触媒によりカーボンナノ構造物を製造する方法において、反応過程で原料ガスの供給流量を複数段階で可変し、原料ガスの供給流量をある変化量だけ瞬時に増加又は減少させる場合にはキャリアガスの供給流量をその変化量だけ逆に瞬時に減少又は増加させて、キャリアガスと原料ガスの合計流量が常に一定になるように制御することを特徴とするカーボンナノ構造物の高効率合成方法。

【請求項 4】 キャリアガスと原料ガスを反応室に供給して触媒によりカーボンナノ構造物を製造する装置において、基本流量に制御されたキャリアガスを反応室に供給する手段を設けておき、また所定流量に制御された原料ガスを反応室に瞬時に供給又は遮断する電磁三方弁を設け、原料ガスの遮断時には電磁三方弁を排気側に瞬時に切換えて原料ガスの供給を遮断し、原料ガスの供給時には電磁三方弁を供給側に瞬時に切換えて所定流量の原料ガスを反応室に供給することを特徴とするカーボンナノ構造物の高効率合成装置。

【請求項 5】 キャリアガスと原料ガスを反応室に供給して触媒によりカーボンナノ構造物を製造する装置において、基本流量に制御されたキャリアガスを反応室に供給する手段を設けておき、所定流量に制御された原料ガスを反応室に

瞬時に供給又は遮断する電磁三方弁を設け、同様に前記原料ガス流量と同じ所定流量に制御されたキャリアガスを反応室に瞬時に供給又は遮断する電磁三方弁を別に設けておき、電磁三方弁で原料ガスを供給する場合には電磁三方弁によりキャリアガスを遮断し、電磁三方弁で原料ガスの供給を遮断する場合には電磁三方弁によりキャリアガスを供給し、前記基本流量のキャリアガスを含めて反応室に供給されるキャリアガスと原料ガスの合計流量を一定になるように制御することを特徴とするカーボンナノ構造物の高効率合成装置。

【請求項 6】 キャリアガスと原料ガスを反応室に供給して触媒によりカーボンナノ構造物を製造する装置において、基本流量に制御されたキャリアガスを反応室に供給する手段を設けておき、原料ガスの供給流量を複数段階に可変するために、原料ガスを各供給流量で反応室に瞬時に供給又は遮断する電磁三方弁を複数段並列に配置し、前記原料ガスの供給流量の複数段と同じ段数でキャリアガスの供給流量を可変するために、キャリアガスを各供給流量で反応室に瞬時に供給又は遮断する電磁三方弁を複数段並列に配置し、ガス供給時において、前記原料ガスの電磁三方弁と前記キャリアガスの電磁三方弁から常に 1 個以上の必要な電磁三方弁をガス供給側に切換え、残りの電磁三方弁をガス遮断側に切換え、前記基本流量のキャリアガスを含めて反応室に供給されるキャリアガスと原料ガスの合計流量を一定になるように制御することを特徴とするカーボンナノ構造物の高効率合成装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明はカーボンナノチューブやカーボンナノコイル等のカーボンナノ構造物を製造する方法に関し、更に詳細には、キャリアガスと原料ガスを反応室に供給する場合に、原料ガスの定量供給を瞬時に行ってカーボンナノ構造物の初期成長速度を高め、カーボンナノ構造物を高効率に製造できるカーボンナノ構造物の高効率合成方法及び装置に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

本発明のカーボンナノ構造物とは炭素原子から構成されるナノサイズの物質であり、例えば、カーボンナノチューブ、カーボンナノチューブにビーズが形成されたビーズ付カーボンナノチューブ、カーボンナノチューブが多数林立したカーボンナノブラシ、カーボンナノチューブが捩れを有したカーボンナノツイスト、コイル状のカーボンナノコイル、球殻状のフラーレンなどである。以下では、これら多数の炭素物質をカーボンナノ構造物と総称する。

#### 【0003】

これらのカーボンナノ構造物を製造する方法として、炭化水素などの原料ガスを分解して目的物質を成長させる化学的気相成長法（CVD法、Chemical Vapor Deposition）、また触媒を利用して目的物質を成長させる触媒化学的気相成長法（CCVD法、Catalyst Chemical Vapor Deposition）が知られている。このCCVD法はCVD法の一形態に過ぎない。

#### 【0004】

本発明は前記CVD法によりカーボンナノ構造物を製造する方法に関連している。このCVD法とは、反応容器内で原料ガスを分解して目的物質を成長させる方法を総称しており、その分解手段には熱、電子ビーム、レーザービーム、イオンビームなど各種の分解手段が包含される。

#### 【0005】

従来、CVD法でカーボンナノ構造物を製造するには、反応室に原料ガスとキャリアガスの混合ガスを導入し、触媒により原料ガスを分解して触媒表面にカーボンナノ構造物を成長させる方法が採用されている。

#### 【0006】

図11は第1従来例であるカーボンナノ構造物合成装置50の概略構成図である。この従来型カーボンナノ構造物合成装置50は、反応室4の中に触媒体6を配置し、この反応室4にキャリアガスと原料ガスを供給し、触媒体6の表面にカーボンナノ構造物8を成長させるように構成されている。

#### 【0007】

キャリアガス容器10から送出されるHe等のキャリアガスはレギュレータ12により減圧された後、マスフローコントローラなどのキャリアガス流量制御器

14により所定流量に調整され、キャリアガスバルブ16により必要なタイミングで供給される。

#### 【0008】

他方、原料ガス容器18から送出される $C_2H_2$ 等の原料ガスはレギュレータ20により減圧された後、マスフローコントローラなどの原料ガス流量制御器22により所定流量に調整され、原料ガスバルブ52により必要なタイミングで供給される。

#### 【0009】

キャリアガスと原料ガスは合流部32で混合され、ガス供給ノズル34から反応室4の中に矢印c方向に噴出される。原料ガスは触媒体6で分解され、触媒体6の表面にカーボンナノ構造物8が合成され、不要なガスはガス排出管36から矢印d方向に放出される。

#### 【0010】

図12は従来装置における原料ガス流量制御器22による原料ガス流量の初期不安定性を示す時間経過図である。原料ガス流量制御器22として通常マスフローコントローラが使用されており、このマスフローコントローラはPID制御により原料ガスを所定流量になるように設計されている。

#### 【0011】

PID制御とは比例制御 (Proportional) と積分制御 (Integral) と微分制御 (Differential) を組み合わせた制御方式で、現在最も優れた制御方式と考えられている。この制御方式では、原料ガスを所定流量に制御するのに数秒を要する。その初期過程では、流量がオーバーシュートやアンダーシュートを繰り返しながら所定流量に到達し、この初期流量の揺らぎは避けることができない。初期揺らぎ時間 $\Delta T$ は数秒に達する。

#### 【0012】

この原料ガス流量の初期揺らぎはカーボンナノ構造物8の初期成長に大きな影響を及ぼすことが本発明者等の研究により明らかになった。カーボンナノ構造物8はナノメートルサイズであるから、その成長時間は極めて短時間である。カーボンナノ構造物8の成長時間を数秒で停止させるような合成条件では、原料ガス



流量の初期揺らぎはカーボンナノ構造物の合成に決定的な悪影響を与える。従って、原料ガスの初期揺らぎを抑制する工夫がなされた。

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

図13は第2従来例であるカーボンナノ構造物合成装置50の概略構成図である。このカーボンナノ構造物合成装置50では、原料ガスバルブ52が手動三方弁54に置換され、他の構成は図11と同様である。

#### 【0014】

この従来例では、原料ガスの初期揺らぎを無くすために、手動三方弁54が使用されている。原料ガス流量制御器22では原料ガスが所定流量に調整される。この所定流量の原料ガスが遮断状態では矢印a方向に示されるように補助排気管54bへと排気される。

#### 【0015】

原料ガスを反応室4に供給する場合には、手動三方弁54を手動操作で切換えて、所定流量の原料ガスを矢印b方向に示されるように注入管54aへと供給する。このようにすれば、PID制御による初期揺らぎ時間 $\Delta T$ の影響を避けることが可能になる。しかし、別の問題が生じる。

#### 【0016】

図14は従来の手動三方弁による原料ガス流量の開閉緩慢性を示す時間経過図である。手動操作で三方弁54を切換えると、切換えにどうしても時間が掛かる。従って、供給時における矢印a方向から矢印b方向への切り替えによる開操作では、立上り時間 $\Delta T_1$ が出現する。同様に、遮断時における矢印b方向から矢印a方向への切り替えによる閉操作では、立下り時間 $\Delta T_2$ が出現する。

#### 【0017】

特に、立上り時間 $\Delta T_1$ は初期過程における流量不安定性を生じるから、カーボンナノ構造物8の初期成長過程に悪影響を与える原因となる。カーボンナノ構造物8を成長させる時間が長い場合には、立下り時間 $\Delta T_2$ はそれほど影響しないが、立上り時間 $\Delta T_1$ は成長に多少の影響を与える。

#### 【0018】

第1従来例及び第2従来例から分かるように、原料ガスの供給を開始する場合に、原料ガス流量に初期揺らぎ時間 $\Delta T$ や立上り時間 $\Delta T_1$ が存在する場合には、カーボンナノ構造物の初期成長に悪影響を与えるだけでなく、ある程度の時間が経過した後でも、初期成長の歪が後の成長を阻害する可能性も存在する。

#### 【0019】

従って、本発明は、原料ガスの供給時における原料ガス流量の初期揺らぎ時間や立上り時間を無くし、原料ガスを瞬時に所定流量で反応室に供給できるようにして、カーボンナノ構造物の初期成長に悪影響を与えることの無いカーボンナノ構造物の高効率合成方法及び装置を提供することを目的とする。

#### 【0020】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は上記課題を解決するためになされたもので、第1の発明は、キャリアガスと原料ガスを反応室に供給して触媒によりカーボンナノ構造物を製造する方法において、原料ガスの供給を開始するときに原料ガスを瞬時に所定流量で供給するカーボンナノ構造物の高効率合成方法である。この発明では、原料ガスの供給流量を瞬時に所定流量まで立ち上げて反応室に原料ガスを供給するから、供給時における原料ガス流量の初期揺らぎや緩慢な立上りが無く、カーボンナノ構造物の初期成長を積極的行わせ、カーボンナノ構造物の高さ成長や太さ成長を高効率にするだけでなく高密度成長をも可能にする。

#### 【0021】

第2の発明は、キャリアガスと原料ガスを反応室に供給して触媒によりカーボンナノ構造物を製造する方法において、原料ガスの供給を瞬時に所定流量で開始する場合にはキャリアガスの流量をその分量だけ瞬時に低減させ、原料ガスの供給を瞬時に遮断する場合にはその分量だけキャリアガスの流量を瞬時に増大させて、キャリアガスと原料ガスの合計流量が常に一定になるように制御するカーボンナノ構造物の高効率合成方法である。この方法によれば、原料ガスの遮断時にはキャリアガスだけが流通し、原料ガスの供給時にはキャリアガスをその分量だけ低減するから、原料ガスの遮断時・供給時を通してキャリアガスと原料ガスの合計ガス流量は常に一定に保持される。このように、原料ガスの供給開始の前後

における触媒表面のガス流量を一定に保持したときには、原料ガスを供給した後  
のカーボンナノ構造物の初期成長が著しく増大する事実は、本発明者等によって  
初めて発見されたものである。この発明は、この発見に基づいてなされたもので  
ある。特に、カーボンナノ構造物を短時間成長させるような場合には、ガス流量  
(キャリアガス流量+原料ガス流量)の一定性の条件は極めて重要な要素になる  
。

### 【0022】

第3の発明は、キャリアガスと原料ガスを反応室に供給して触媒によりカーボ  
ンナノ構造物を製造する方法において、反応過程で原料ガスの供給流量を複数段  
階で可変し、原料ガスの供給流量をある変化量だけ瞬時に増加又は減少させる場  
合にはキャリアガスの供給流量をその変化量だけ逆に瞬時に減少又は増加させて  
、キャリアガスと原料ガスの合計流量が常に一定になるように制御するカーボン  
ナノ構造物の高効率合成方法である。例えば、合計流量を $Q$ に設定したときに、  
原料ガスの供給流量を $q_1$ 、 $q_2$ の2段階に可変する場合には、キャリアガスの  
供給流量を $Q - q_1$ と $Q - q_2$ の2段階に可変する必要がある。勿論、原料ガス  
を供給しない場合には、キャリアガスの流量は $Q$ に設定される。このように、原  
料ガスの供給流量を複数段階で制御する場合でも、合計流量を常に一定にするよ  
うに制御するから、原料ガスの流量変更時においてもカーボンナノ構造物を効率  
的に合成することが可能になる利点がある。

### 【0023】

第4の発明は、キャリアガスと原料ガスを反応室に供給して触媒によりカーボ  
ンナノ構造物を製造する装置において、基本流量に制御されたキャリアガスを反  
応室に供給する手段を設けておき、また所定流量に制御された原料ガスを反応室  
に瞬時に供給又は遮断する電磁三方弁を設け、原料ガスの遮断時には電磁三方弁  
を排気側に瞬時に切換えて原料ガスの供給を遮断し、原料ガスの供給時には電磁  
三方弁を供給側に瞬時に切換えて所定流量の原料ガスを反応室に供給するカーボ  
ンナノ構造物の高効率合成装置である。原料ガスの遮断時に所定流量に制御され  
た原料ガスを排気しておき、原料ガスの供給時には電磁三方弁で原料ガスを瞬時  
に反応室に供給するから、原料ガスの供給・遮断が電磁力により瞬時に行える。

従って、原料ガスが瞬時に所定流量に立ち上がって供給でき、原料ガスの供給初期時の流量変動が無くなる。その結果、カーボンナノ構造物の初期成長が促進され、この促進作用によって中期段階におけるカーボンナノ構造物の成長も促進される利点がある。

#### 【0024】

第5の発明は、キャリアガスと原料ガスを反応室に供給して触媒によりカーボンナノ構造物を製造する装置において、基本流量に制御されたキャリアガスを反応室に供給する手段を設けておき、所定流量に制御された原料ガスを反応室に瞬時に供給又は遮断する電磁三方弁を設け、同様に前記原料ガス流量と同じ所定流量に制御されたキャリアガスを反応室に瞬時に供給又は遮断する電磁三方弁を別に設けておき、電磁三方弁で原料ガスを供給する場合には電磁三方弁によりキャリアガスを遮断し、電磁三方弁で原料ガスの供給を遮断する場合には電磁三方弁によりキャリアガスを供給し、前記基本流量のキャリアガスを含めて反応室に供給されるキャリアガスと原料ガスの合計流量を一定になるように制御するカーボンナノ構造物の高効率合成装置である。この装置によれば、原料ガスを所定流量で瞬時に供給できるだけでなく、原料ガスの供給前後における合計流量が一定に保持されるから、触媒表面におけるガス流量の一定性とガス圧力の一定性が保証され、原料ガスの供給初期におけるカーボンナノ構造物の初期成長が促進される効果がある。例えば、カーボンナノ構造物を触媒基板に低密度で成長させる場合には、原料ガスの供給時間を短時間で終了させなければならないから、原料ガスの初期成長を強力に促進させる本発明が極めて有効になる。

#### 【0025】

第6の発明は、キャリアガスと原料ガスを反応室に供給して触媒によりカーボンナノ構造物を製造する装置において、基本流量に制御されたキャリアガスを反応室に供給する手段を設けておき、原料ガスの供給流量を複数段階に可変するために、原料ガスを各供給流量で反応室に瞬時に供給又は遮断する電磁三方弁を複数段並列に配置し、前記原料ガスの供給流量の複数段と同じ段数でキャリアガスの供給流量を可変するために、キャリアガスを各供給流量で反応室に瞬時に供給又は遮断する電磁三方弁を複数段並列に配置し、ガス供給時において、前記原料

ガスの電磁三方弁と前記キャリアガスの電磁三方弁から常に 1 個以上の必要な電磁三方弁をガス供給側に切換え、残りの電磁三方弁をガス遮断側に切換え、前記基本流量のキャリアガスを含めて反応室に供給されるキャリアガスと原料ガスの合計流量を一定になるように制御するカーボンナノ構造物の高効率合成装置である。この発明は、原料ガスの供給流量を 2 段階以上で可変する場合に、合計流量を常に一定に保持する装置であり、原料ガスの供給開始時における瞬時性と合計流量一定性を両立させて、カーボンナノ構造物の初期成長を活性化し、高密度・高効率なカーボンナノ構造物の合成装置を提供する。

#### 【0026】

##### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明に係るカーボンナノ構造物の高効率合成方法及び装置の実施形態を図面に従って詳細に説明する。

#### 【0027】

図 1 は本発明に係るカーボンナノ構造物の高効率合成装置の第 1 実施形態の概略構成図である。この高効率合成装置 2 は、C C V D 法を使用してカーボンナノ構造物を製造する装置である。反応室 4 の中に触媒体 6 を配置し、この触媒体 6 の表面にカーボンナノ構造物 8 が触媒化学気相成長法により成長している。この第 1 実施形態では、カーボンナノ構造物 8 としてカーボンナノチューブが図示されている。

#### 【0028】

触媒体 8 は触媒を表面に形成した基体であり、その基体の形状は基板、多層基板、筒体、多面体、ペレット、粉体など種々の形態がある。また、使用される触媒はカーボンナノ構造物 8 の種類に応じて異なるが、例えば鉄、コバルト、ニッケル、鉄合金、コバルト合金、ニッケル合金、鉄酸化物、コバルト酸化物、ニッケル酸化物、又はこれらの組み合わせなど各種の公知の触媒が利用できる。

#### 【0029】

キャリアガス容器 10 からは不活性ガスなどのキャリアガスが供給され、このキャリアガスはレギュレータ 12 により所定圧力まで低圧化される。低圧化されたキャリアガスはマスフローコントローラ (M F C 1) からなるキャリアガス流

量制御器 14 により基本流量  $Q$  に調節され、二方向弁からなるキャリアガスバルブ 16 を介して合流部 32 に供給される。

#### 【0030】

このキャリアガスとしては、 $He$ 、 $Ne$ 、 $Ar$ 、 $N_2$ 、 $H_2$  などのガスが利用される。キャリアガスは原料ガスを搬送するガスで、原料ガスが反応により消耗されるのに対し、キャリアガスは全く無反応で消耗しない特徴がある。

#### 【0031】

また、原料ガス容器 18 から原料ガスが供給され、この原料ガスはレギュレータ 20 により所定圧力まで低圧化される。低圧化された原料ガスはマスフローコントローラ (MFC 2) からなる原料ガス流量制御器 22 により所定流量  $q$  に調節される。この原料ガスは電磁三方弁 24 を介して供給される。

#### 【0032】

この原料ガスとしては、炭化水素のみならず硫黄含有有機ガス、リン含有有機ガスなどの有機ガスが広く利用され、特定構造のカーボンナノ構造物の生成に好適な有機ガスが選択される。また、有機ガスの中でも余分な物質を生成しない意味で炭化水素が好適である。

#### 【0033】

炭化水素としては、メタン、エタンなどのアルカン化合物、エチレン、ブタジエンなどのアルケン化合物、アセチレンなどのアルキン化合物、ベンゼン、トルエン、スチレンなどのアリール炭化水素化合物、インデン、ナフタリン、フェナントレンなどの縮合環を有する芳香族炭化水素、シクロプロパン、シクロヘキサンなどのシクロパラフィン化合物、シクロペンテンなどのシクロオレフィン化合物、ステロイドなどの縮合環を有する脂環式炭化水素化合物などが利用できる。また、以上の炭化水素化合物を 2 種以上混合した混合炭化水素ガスを使用することも可能である。特に、望ましくは炭化水素の中でも低分子、例えば、アセチレン、アリレン、エチレン、ベンゼン、トルエンなどが好適である。

#### 【0034】

次に、本発明の特徴である電磁三方弁 24 について説明する。電磁三方弁 24 は自動バルブ制御器 26 の作用により遮断状態と供給状態の 2 方向に制御される

。即ち、原料ガスの遮断状態では、原料ガスは矢印 a 方向に補助排気管 24 b へと排気される。原料ガスの供給状態では、原料ガスは矢印 b 方向に注入管 24 a へと供給され、合流部 32 にて原料ガスはキャリアガスと混合される。

#### 【0035】

この電磁三方弁 24 を使用すると、既に原料ガスは所定流量  $q$  に制御されているから、矢印 b 方向に切換えられても原料ガスの初期揺らぎは存在しない。しかも電磁作用で矢印 b 方向に切換えられるから、その切換えは瞬時に行われ、原料ガスの緩慢な立上がりは無く、一気に所定流量  $q$  の原料ガスが供給される。

#### 【0036】

また、原料ガスを供給状態から遮断状態に切換える場合でも、自動バルブ制御器 26 による電磁作用で瞬時に流量  $q$  から流量ゼロに切換えることができ、原料ガスの緩慢な立下りは無い。このように、この電磁三方弁 24 を用いれば、原料ガスの反応室 4 への供給と遮断を瞬時に行うことができ、しかもその変化過程において流量の揺らぎは全く存在しない。

#### 【0037】

キャリアガスと原料ガスは合流部 32 で混合された後、混合流としてガス供給ノズル 34 から反応室 4 に供給される。反応室 4 はカーボンナノ構造物を最も生成しやすい温度域に加熱されており、原料ガスは触媒体 6 の近傍で熱分解され、触媒体 6 の表面で分解物からカーボンナノ構造物 8 が成長する。

#### 【0038】

図 1 では、触媒化学気相成長法において、原料ガスを分解するのに熱分解法を利用したが、例えばレーザービーム分解法、電子ビーム分解法、イオンビーム分解法、プラズマ分解法、その他の分解法が利用できる。いずれにしても、これらの分解物から触媒体 6 の表面にカーボンナノ構造物 8 が形成されることになる。

#### 【0039】

しかし、触媒体 6 の表面では原料ガスの一部がカーボンナノ構造物に変換され、反応に寄与しなかった未反応の原料ガスはキャリアガスと共に排出管端部 36 a からガス排出管 36 へと矢印 d 方向に流通する。

#### 【0040】

図2は本発明の第1実施形態におけるガス流量の時間経過図である。この第1実施例では、以下に共通するように、キャリアガスとしてヘリウム（He）、原料ガスとしてアセチレン（ $C_2H_2$ ）が使用されている。従って、Heと表示してもキャリアガス一般に適用でき、同様に $C_2H_2$ と表示しても原料ガス一般に適用できる。時刻 $t_1 \sim t_2$ ではキャリアガスは基本流量 $Q$ の供給状態にあり、原料ガスは遮断状態にある。従って、キャリアガスと原料ガスの合計流量は $Q$ になる。

#### 【0041】

時刻 $t_2$ では、原料ガスが供給状態となり、原料ガスは所定流量 $q$ で矢印A方向のように瞬時に立ち上り、合計流量は $Q+q$ となる。この状態は時刻 $t_2 \sim t_3$ の間継続する。時刻 $t_3$ では、原料ガスは遮断状態となり、原料ガスは矢印B方向のように瞬時に立ち下がり、合計流量はキャリアガスの基本流量 $Q$ に一致する。原料ガスの供給時間 $T$ は $t_3 - t_2$ に等しい。

#### 【0042】

図3は本発明の第1実施形態により成長させたカーボンナノ構造物8の一種であるカーボンナノチューブのSEM像である。このカーボンナノチューブの成長条件は次のとおりである。キャリアガスの流量 $Q$ は $200\text{ sccm}$ とし、原料ガスの流量 $q$ は $60\text{ sccm}$ である。反応室4内は $700^\circ\text{C}$ に制御され、圧力は大気圧（ $1 \times 10^5\text{ Pa}$ ）に保たれた。（3A）では原料ガス供給時間 $T$ は1（s）であり、（3B）では原料ガスの供給時間 $T$ は30（s）である。電磁三方弁24の供給・遮断（即ちオン・オフ）により、1秒間という極めて短時間の原料ガス供給も可能になる。

#### 【0043】

$T=1$ （s）でも、カーボンナノチューブは触媒体6に高密度にほぼ垂直に成長し、その高さ $H$ は $35\text{ }\mu\text{m}$ で、全領域にほぼ均一高さで成長している。従って、カーボンナノチューブ群の表面は平坦であり、鏡面性を有していることが観察される。 $T=30$ （s）では、高さ $H$ は $107\text{ }\mu\text{m}$ まで成長し、数分以上の長時間性長ではカーボンナノチューブの直径も太くなってくる。勿論、高さの均一性と表面の平坦性及び鏡面性は同様に保持されている。



## 【0044】

図4は比較例として従来の手動三方弁(図13)により成長させたカーボンナノチューブのSEM像である。このカーボンナノチューブの成長条件は次の通りである。キャリアガスの流量 $Q$ は200 sccmであり、原料ガスの流量 $q$ は60 sccmである。反応室4内は700℃に制御され、圧力は大気圧(1×10<sup>5</sup> Pa)に保持された。(4A)では原料ガス供給時間 $T$ は1(s)であり、(4B)では原料ガスの供給時間 $T$ は30(s)である。

## 【0045】

手動三方弁54の操作では、 $T=1$ (s)の開閉操作は原理的に不可能であり、原料ガスの立上り時間 $T_1$ と立下り時間 $T_2$ を1秒以内に制御することは困難を極める。従って、原料ガス流量は1秒間の間にかなり揺らいでいることが分かる。この揺らぎにより、(4A)に示されるように、カーボンナノチューブは殆ど成長していない。

## 【0046】

(4B)では、原料ガス供給時間は30秒であるが、カーボンナノチューブの高さ $H$ は図の領域内でも12 μm～20 μmの範囲でバラツキ、しかもカーボンナノチューブはそれほど太く成長していない。開閉の手動操作による原料ガス流量の揺らぎは、30秒間の間にかなりの影響を及ぼし、その結果成長速度が小さくなったと考えられる。しかも、カーボンナノチューブ群の表面の平坦性が悪く、その結果鏡面性も得られないことが分かる。

## 【0047】

図3と図4の比較から、手動三方弁54を電磁三方弁24に交換するだけで、カーボンナノチューブの成長に大きな影響を与えることが理解できる。原料ガスの供給を瞬時に行うことによりカーボンナノチューブ等のカーボンナノ構造物8の成長を促進できることが実証された。

## 【0048】

本発明者等は図4Bにおいて得られた30(s)で高さ107 μmの成長結果が、現在までに得られている世界中のデータと比較して、どのような位置にあるかを検討した。結果は表1に示されている。

## 【0049】

<表1>カーボンナノチューブの成長高さと成長速度の比較

<論文>	<成長高さ>	<成長速度>
Chem. Phys. Lett. 362(2002)385.	1.5mm(30min)	~50 $\mu\text{m}/\text{min}$
Appl. Phys. Lett. 77(2000)830.	12 $\mu\text{m}$	~6 $\mu\text{m}/\text{min}$
Nature 338(1997)52.	40 $\mu\text{m}$	3.3 $\mu\text{m}/\text{min}$
Science 282(1998)1105.	50 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}/\text{min}$
Our data(本発明者等)	107 $\mu\text{m}$ (30sec)	214 $\mu\text{m}/\text{min}$

## 【0050】

カーボンナノチューブの大量合成のためには、成長速度を高めることが必然的に要請される。本発明者等の成長速度は世界のどのデータよりも高さ方向の成長速度が速いことを示している。この結果から、成長速度を上げるためには、本発明により明らかにされた原料ガスの瞬時供給と原料ガスの供給流量の一定性が本質的に重要であることが理解される。

## 【0051】

図5は本発明に係るカーボンナノ構造物の高効率合成装置の第2実施形態の概略構成図である。この高効率合成装置2は、キャリアガスと原料ガスの合計流量を常に一定に保持する点で第1実施形態と異なっており、同一符号部材の作用効果の説明は省略し、異なる符号部材を説明する。

## 【0052】

キャリアガスは基本流量Qと所定流量qに分流される。つまり、キャリアガス流量制御器14により基本流量Qに制御され、これと同時に分流されたキャリアガスはキャリアガス流量制御器(マスフローコントローラMFC3)38により所定流量qに制御される。このキャリアガスの所定流量qは原料ガスの所定流量qに等しく設定される。

## 【0053】

所定流量qのキャリアガスは電磁三方弁40により供給・遮断制御が行われる。電磁三方弁40の供給状態では、キャリアガスは矢印e方向に流れ、電磁三方弁40の遮断状態では、キャリアガスは矢印f方向に流れる。つまり、供給状態

では、キャリアガスは注入管 40 a から合流部 32 に流れ込むが、遮断状態では、キャリアガスは補助排気管 40 b から外部に排気される。

#### 【0054】

自動バルブ制御器 26 は電磁三方弁 24 と電磁三方弁 40 の両者を開閉制御している。電磁三方弁 24 が供給状態のとき電磁三方弁 40 は遮断状態となり、電磁三方弁 24 が遮断状態のとき電磁三方弁 40 は供給状態に制御される。

#### 【0055】

電磁三方弁を使用するから、ガスの供給は瞬時に行われ、またガスの遮断も瞬時に行われる。従って、基本流量  $Q$  のキャリアガスに所定流量  $q$  の原料ガスが瞬時に合流され、又は原料ガスが遮断されると同時に所定流量  $q$  のキャリアガスが瞬時に合流するように制御される。

#### 【0056】

図 6 は本発明の第 2 実施形態におけるガス流量の時間経過図である。基本流量  $Q$  のキャリアガスは  $t_1 \sim t_4$  の時間範囲で常時供給されている。 $t_1 \sim t_2$  では、所定流量  $q$  のキャリアガスが供給され、合計流量は  $Q + q$  になる。 $t_2 \sim t_3$  では、所定流量  $q$  の原料ガスが供給され、合計流量は  $Q + q$  になる。また、 $t_3 \sim t_4$  では、所定流量  $q$  のキャリアガスが供給され、合計流量は  $Q + q$  になる。

#### 【0057】

従って、全過程を通して、原料ガスとキャリアガスの合計流量は常に  $Q + q$  になるように制御される。合計流量が一定であると、反応室 4 の内部のガス圧力が一定になる。この全圧力（ガス圧力）が一定の中で原料ガスが分解されたため、反応室 4 の内部に圧力揺らぎが発生せず、触媒体 8 のガス環境条件を定常化でき、カーボンナノ構造物 8 の成長を促進する作用がある。

#### 【0058】

時刻  $t_2$  においては、電磁三方弁の制御により、原料ガスの立上り（矢印 A 方向）とキャリアガスの立下りが同時的に瞬時に行われ、ガス流の乱れが生じない。また、時刻  $t_3$  においても、電磁三方弁の制御により、原料ガスの立下り（矢印 B 方向）とキャリアガスの立上りが同時的に瞬時に行われ、ガス流の乱れが生

じない。原料ガス供給時間Tにおける合計ガス流量に揺らぎや乱れが生じないから、カーボンナノ構造物の成長を促進できる。特に、原料ガスの供給時（時刻  $t_2$ ）に乱れが無いから初期成長を著しく促進できる効果がある。

#### 【0059】

図7は本発明の第2実施形態により成長させたカーボンナノチューブのSEM像である。このカーボンナノチューブの成長条件は次の通りである。Qの流量は200 sccmであり、qの流量は60 sccmである。反応室4内は700℃に制御され、圧力は大気圧（ $1 \times 10^5$  Pa）に保持された。原料ガス供給時から0.1秒間という短時間でも、カーボンナノチューブが平均高さ $\langle H \rangle = 2.5 \mu\text{m}$ まで成長するという画期的な成長促進効果が得られることが分かった。

#### 【0060】

図8は比較例として本発明の第1実施形態により成長させたカーボンナノチューブのSEM像である。このカーボンナノチューブの成長条件も次の通りである。キャリアガスの流量Qは200 sccmであり、原料ガスの流量qは60 sccmである。反応室4内は700℃に制御され、圧力は大気圧（ $1 \times 10^5$  Pa）に保たれた。第1実施形態では、合計流量の一定性は無いが、カーボンナノチューブが平均高さ $\langle H \rangle = 1.0 \mu\text{m}$ まで成長するという結果が得られた。合計流量の一定性を加えると、成長初期段階でも2.5倍の高さ成長速度が得られることが理解できる。

#### 【0061】

図9は本発明に係るカーボンナノ構造物の高効率合成装置の第3実施形態の概略構成図である。この第3実施形態では、原料ガスは所定流量 $q_1$ 、 $q_2$ の2段階に分流され、この分流段数に対応して、基本流量Qを除いてキャリアガスも所定流量 $Q_1$ 、 $Q_2$ の2段階に分流されている。

#### 【0062】

マスフローコントローラMFC3のキャリアガス流量制御器38によりキャリアガス流量 $Q_1$ が得られ、同様にマスフローコントローラMFC5のキャリアガス流量制御器39によりキャリアガス流量 $Q_2$ が得られる。これらのキャリアガス流量の供給・遮断は電磁三方弁40、42により制御される。

## 【0063】

また、マスフローコントローラMFC2の原料ガス流量制御器22により原料ガス流量 $q_1$ が得られ、同様にマスフローコントローラMFC4の原料ガス流量制御器23により原料ガス流量 $q_2$ が得られる。これらの原料ガス流量の供給・遮断は電磁三方弁24、44により制御される。

## 【0064】

キャリアガス流量 $Q_1$ は供給時には矢印e方向の注入管40aに流れ、遮断時には矢印f方向の補助排気管40bに流れる。キャリアガス流量 $Q_2$ は供給時には矢印g方向の注入管42aに流れ、遮断時には矢印h方向の補助排気管42bに流れる。

## 【0065】

また、原料ガス流量 $q_1$ は供給時には矢印b方向の注入管24aに流れ、遮断時には矢印a方向の補助排気管24bに流れる。原料ガス流量 $q_2$ は供給時には矢印i方向の注入管44aに流れ、遮断時には矢印j方向の補助排気管44bに流れる。

## 【0066】

キャリアガス側の電磁三方弁40、42はキャリアガスバルブ制御器26aにより供給・遮断の制御が行われ、原料ガス側の電磁三方弁24、44は原料ガスバルブ制御器26bにより供給・遮断の制御が行われる。これらのバルブ制御器26a、26bは統括ガスバルブ制御器26cによりタイミング調整が行われる。キャリアガスバルブ制御器26a、原料ガスバルブ制御器26b及び統括ガスバルブ制御器26cの全体により自動バルブ制御器26が構成される。

## 【0067】

図10は本発明の第3実施形態におけるガス流量の時間経過図である。時間 $t_1 \sim t_6$ の全範囲を通して基本流量 $Q$ のキャリアガスは供給されている。まず、時刻 $t_1$ では電磁三方弁40だけが供給状態になり、流量 $Q_1$ のキャリアガスが供給され、他の電磁三方弁42、24、44は遮断されている。従って、 $t_1 \sim t_2$ では流量 $Q + Q_1$ のキャリアガスだけが反応室4に供給される。

## 【0068】

次に、時刻  $t_2$  では電磁三方弁 42、44 が供給状態になり、流量  $Q_2$  のキャリアガスと流量  $q_2$  の原料ガスが供給され、他の電磁三方弁 40、24 は遮断されている。従って、 $t_2 \sim t_3$  では流量  $Q + Q_2 + q_2$  の混合ガスが反応室 4 に供給される。しかし、 $Q_2 + q_2 = Q_1$  に設定されているから、合計流量は一定に制御される。

#### 【0069】

更に、時刻  $t_3$  では電磁三方弁 24 だけが供給状態になり、流量  $q_1$  の原料ガスが供給され、他の電磁三方弁 40、42、44 は遮断されている。従って、 $t_3 \sim t_4$  では流量  $Q + q_1$  の混合ガスが反応室 4 に供給される。しかし、 $q_1 = Q_1$  に設定されているから、合計流量は一定に制御される。

#### 【0070】

また、時刻  $t_4$  では電磁三方弁 42、44 が供給状態になり、流量  $Q_2$  のキャリアガスと流量  $q_2$  の原料ガスが供給され、他の電磁三方弁 40、24 は遮断されている。従って、 $t_4 \sim t_5$  では流量  $Q + Q_2 + q_2$  の混合ガスが反応室 4 に供給される。前述と同様に、 $Q_2 + q_2 = Q_1$  に設定されているから、合計流量は一定に制御される。

#### 【0071】

最後に、時刻  $t_5$  では電磁三方弁 40 だけが供給状態になり、流量  $Q_1$  のキャリアガスが供給され、他の電磁三方弁 42、24、44 は遮断されている。従って、 $t_5 \sim t_6$  では流量  $Q + Q_1$  のキャリアガスだけが反応室 4 に供給されることになる。

#### 【0072】

以上のように、原料ガスを多段階で供給する場合には、原料ガスの供給制御のためにその段数の電磁三方弁が必要になる。同様に、キャリアガスの供給制御のために同じ段数の電磁三方弁が必要になる。しかも、原料ガスとキャリアガスの合計流量が常に一定になるように、原料ガス流量とキャリアガス流量が適切に調節される必要がある。

#### 【0073】

このような多段階制御であっても、原料ガスとキャリアガスの供給・遮断は瞬

時に行われるから、ガス流に揺らぎが生じず、カーボンナノ構造物の成長を促進することができる。また、合計流量を常時一定に制御するから、原料ガスの分解が安定し、カーボンナノ構造物の成長を促進することができる。特に、原料ガスの供給時の瞬時性と安定性により、カーボンナノ構造物の初期成長を促進することができる。

#### 【0074】

本発明は、カーボンナノチューブやカーボンナノコイルやフラーレンの製造に限定されるものではなく、カーボンナノツイスト、ビーズ付きカーボンナノチューブ、カーボンナノブラシなどの広範囲のカーボンナノ構造物の製造に利用できるものである。

#### 【0075】

本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想を逸脱しない範囲における種々の変形例、設計変更などをその技術的範囲内に包含するものであることは言うまでもない。

#### 【0076】

##### 【発明の効果】

第1の発明によれば、原料ガスの供給流量を瞬時に所定流量まで立ち上げて反応室に原料ガスを供給するから、供給時における原料ガス流量の初期揺らぎや緩慢な立上りが無く、カーボンナノ構造物の初期成長を積極的に行わせ、カーボンナノ構造物の高さ成長や太さ成長を高効率にするだけでなく高密度成長をも可能にする。

#### 【0077】

第2の発明によれば、原料ガスの遮断時にはキャリアガスだけが流通し、原料ガスの供給時にはキャリアガスをその分量だけ低減するから、原料ガスの遮断時・供給時を通してキャリアガスと原料ガスの合計ガス流量は常に一定に保持される。このように、原料ガスの供給開始の前後における触媒表面のガス流量を一定に保持したときには、原料ガスを供給した後のカーボンナノ構造物の初期成長を著しく増大させることができ、カーボンナノ構造物の大量合成を可能にする。特に、カーボンナノ構造物を短時間成長させるような場合には、ガス流量（キャリ

アガス流量+原料ガス流量)の一定性の条件は極めて重要な要素になる。

【0078】

第3の発明によれば、キャリアガスと原料ガスの合計流量を常時一定に保持しながら、原料ガス流量を複数段に可変制御するから、カーボンナノ構造物の成長速度を自在に増大させることが可能になる。例えば、合計流量を $Q$ に設定したときに、原料ガスの供給流量を $q_1$ 、 $q_2$ の2段階に可変する場合には、キャリアガスの供給流量を $Q - q_1$ と $Q - q_2$ の2段階に可変する必要がある。勿論、原料ガスを供給しない場合には、キャリアガスの流量は $Q$ に設定される。このように、原料ガスの供給流量を複数段階で制御する場合でも、合計流量を常に一定にするように制御するから、原料ガスの流量変更時においてもカーボンナノ構造物を効率的に合成することが可能になるのである。

【0079】

第4の発明によれば、原料ガスの遮断時に所定流量に制御された原料ガスを排気しておき、原料ガスの供給時には電磁三方弁で原料ガスを瞬時に反応室に供給するから、原料ガスの供給・遮断が電磁力により瞬時に行える。従って、原料ガスが瞬時に所定流量に立ち上がって供給でき、原料ガスの供給初期時の流量変動が無くなる。その結果、カーボンナノ構造物の初期成長が促進され、この促進作用によって中期段階におけるカーボンナノ構造物の成長も促進される利点があり、カーボンナノ構造物の高速量産性を可能にできる。

【0080】

第5の発明によれば、原料ガスを所定流量で瞬時に供給できるだけでなく、原料ガスの供給前後における合計流量が一定に保持されるから、触媒表面におけるガス流量の一定性とガス圧力の一定性が保証され、原料ガスの供給初期におけるカーボンナノ構造物の初期成長が促進される効果がある。例えば、カーボンナノ構造物を触媒基板に低密度で成長させる場合には、原料ガスの供給時間を短時間で終了させなければならないから、原料ガスの初期成長を強力に促進させる本発明が極めて有効になる。

【0081】

第6の発明によれば、原料ガスの供給流量を2段階以上で可変する場合でも、



合計流量を常に一定に保持することができる。従って、原料ガスの供給開始時における瞬時性と合計流量一定性を両立させて、カーボンナノ構造物の初期成長を活性化し、高密度・高効率なカーボンナノ構造物の合成装置を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係るカーボンナノ構造物の高効率合成装置の第 1 実施形態の概略構成図である。

【図 2】

本発明の第 1 実施形態におけるガス流量の時間経過図である。

【図 3】

本発明の第 1 実施形態により成長させたカーボンナノ構造物 8 の一種であるカーボンナノチューブの SEM 像である。

【図 4】

比較例として従来の手動三方弁（図 13）により成長させたカーボンナノチューブの SEM 像である。

【図 5】

本発明に係るカーボンナノ構造物の高効率合成装置の第 2 実施形態の概略構成図である。

【図 6】

本発明の第 2 実施形態におけるガス流量の時間経過図である。

【図 7】

本発明の第 2 実施形態により成長させたカーボンナノチューブの SEM 像である。

【図 8】

比較例として本発明の第 1 実施形態により成長させたカーボンナノチューブの SEM 像である。

【図 9】

本発明に係るカーボンナノ構造物の高効率合成装置の第 3 実施形態の概略構成図である。

**【図 10】**

本発明の第3実施形態におけるガス流量の時間経過図である。

**【図 11】**

第1従来例であるカーボンナノ構造物合成装置50の概略構成図である。

**【図 12】**

従来装置における原料ガス流量制御器22による原料ガス流量の初期不安定性を示す時間経過図である。

**【図 13】**

第2従来例であるカーボンナノ構造物合成装置50の概略構成図である。

**【図 14】**

従来の手動三方弁による原料ガス流量の開閉緩慢性を示す時間経過図である。

**【符号の説明】**

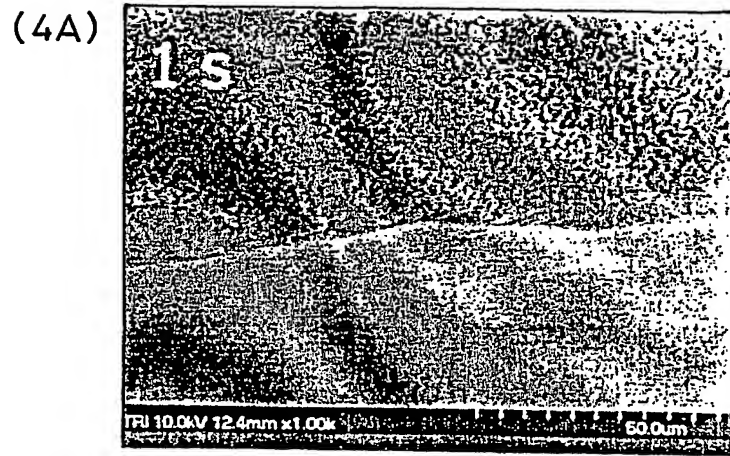
2はカーボンナノ構造物高效率合成装置、4は反応室、6は触媒体、8はカーボンナノ構造物（カーボンナノチューブ）、10はキャリアガス容器、12はレギュレータ、14はキャリアガス流量制御器、16はキャリアガスバルブ、18は原料ガス容器、20はレギュレータ、22は原料ガス流量制御器、24は電磁三方弁、24aは注入管、24bは補助排気管、26は自動バルブ制御器、26aはキャリアガスバルブ制御器、26bは原料ガスバルブ制御器、26cは統括ガスバルブ制御器、32は合流部、34はガス供給ノズル、36はガス排出管、36aは排出管端部、40は電磁三方弁、40aは注入管、40bは補助排気管、42は電磁三方弁、42aは注入管、42bは補助排気管、44は電磁三方弁、44aは注入管、44bは補助排気管、52は原料ガスバルブ、54は手動三方弁、54aは注入管、54bは補助排気管、Tは原料ガス供給時間、 $\Delta T$ は初期揺らぎ時間、 $\Delta T_1$ は立上り時間、 $\Delta T_2$ は立下り時間、Qは基本流量、 $Q_1 \cdot Q_2$ はキャリアガスの所定流量（供給流量）、 $q \cdot q_1 \cdot q_2$ は原料ガスの所定流量（供給流量）、 $t_1 \cdot t_2 \cdot t_3 \cdot t_4 \cdot t_5 \cdot t_6$ は時刻。



【図 3】



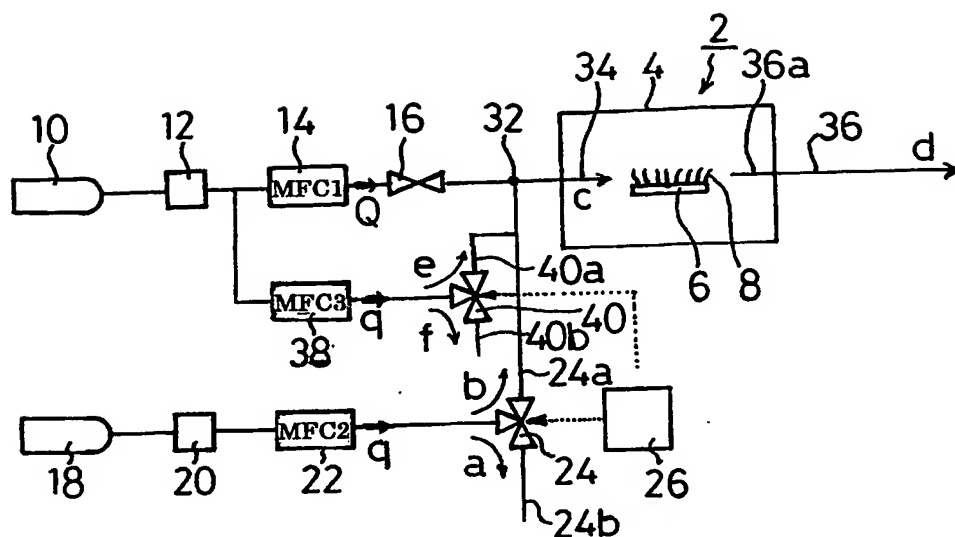
【図 4】



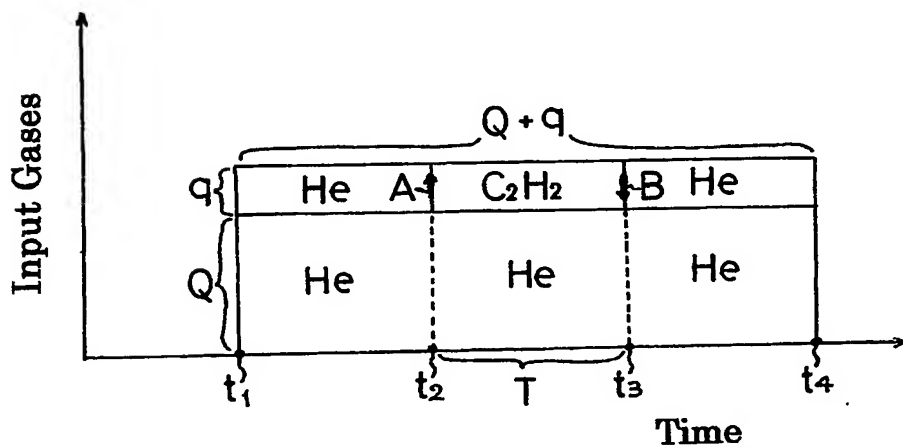
very thin film



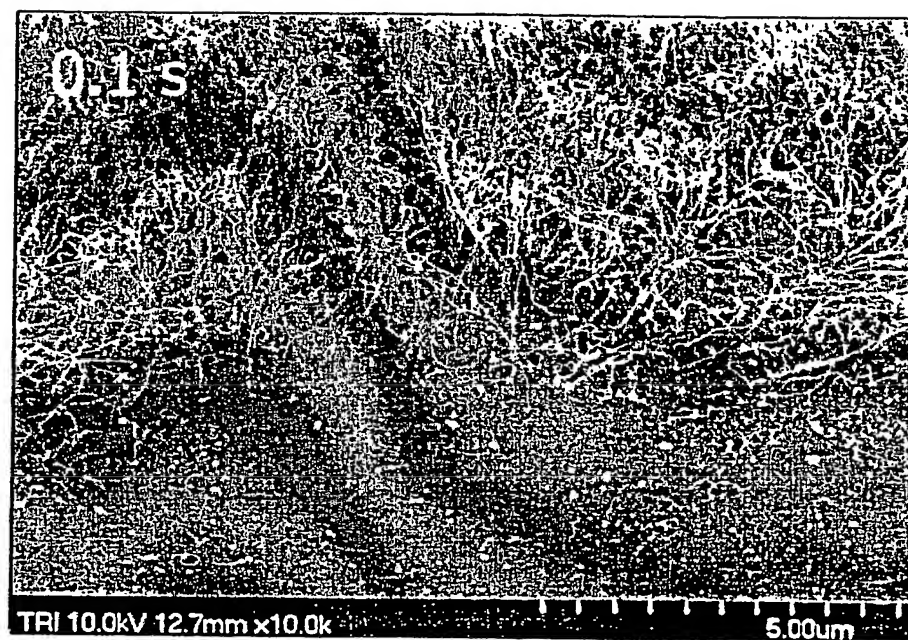
【図 5】



【図 6】

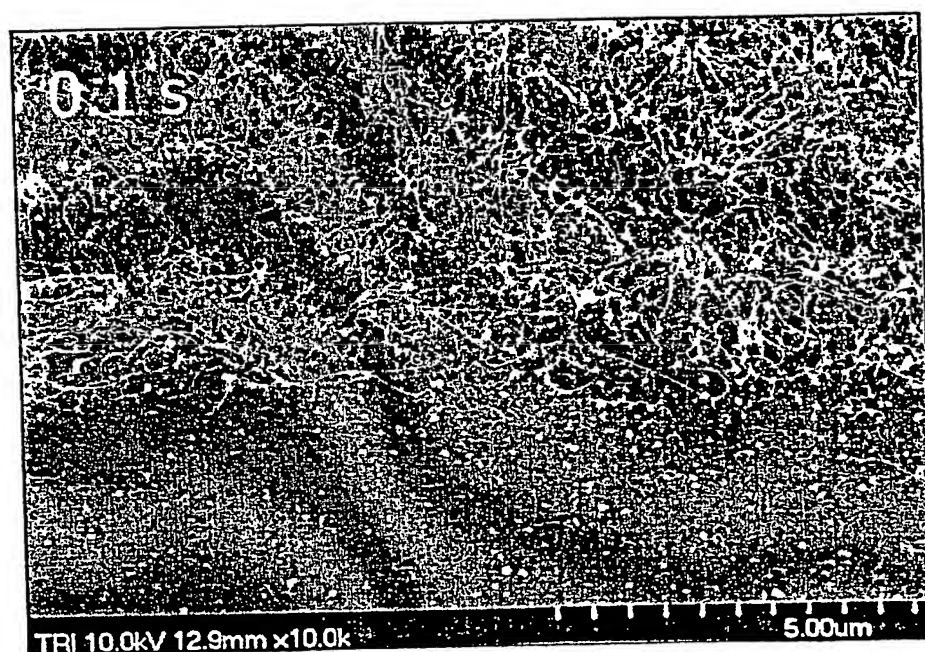


【図 7】



$$\langle H \rangle = 2.5 \mu m$$

【図 8】

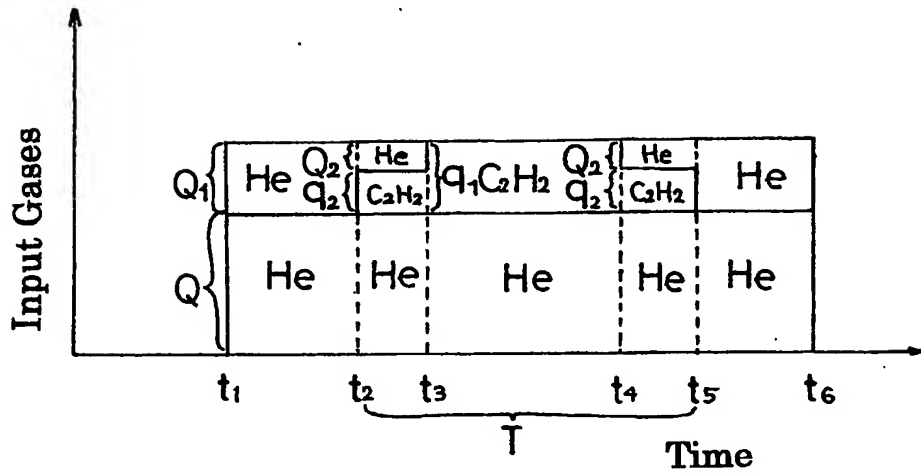


$\langle H \rangle = 1.0 \mu m$

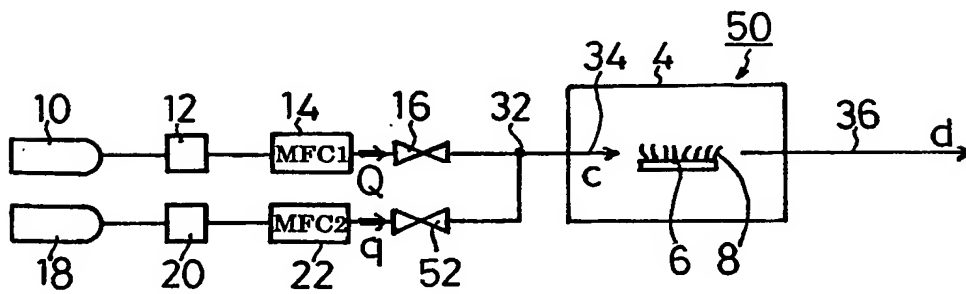




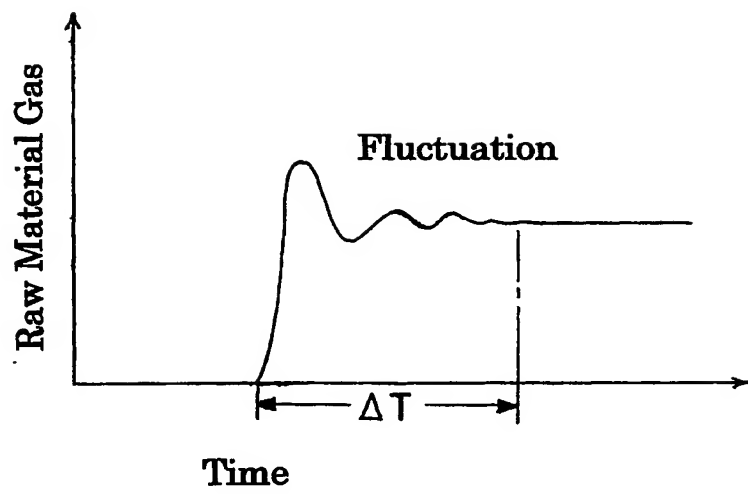
【図 10】



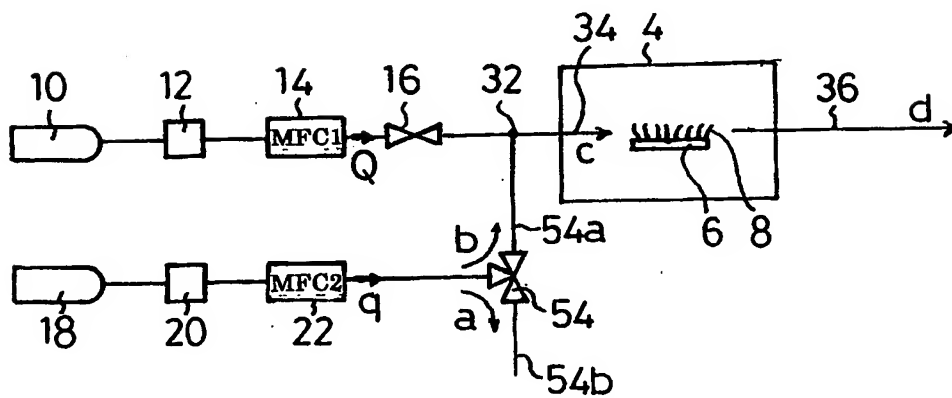
【図 11】



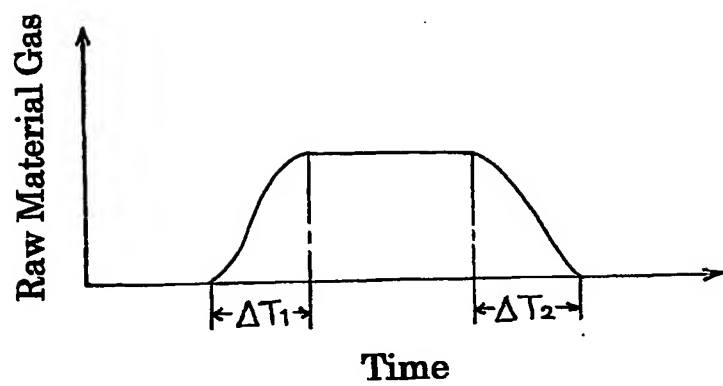
【図 12】



【図 13】



【図 14】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 原料ガス流量の初期揺らぎ時間や立上り時間を無くして、カーボンナノ構造物の初期成長を促進できる高効率合成方法及び装置を開発する。

**【解決手段】** 本発明に係るカーボンナノ構造物の高効率合成方法は、キャリアガスと原料ガスを反応室 4 に供給して触媒 6 によりカーボンナノ構造物 8 を製造する方法において、原料ガスの供給を開始するときに原料ガスを瞬時に所定流量  $q$  で供給する点に特徴を有する。原料ガスの供給流量を瞬時に所定流量  $q$  まで立ち上げて反応室 4 に原料ガスを供給するから、供給時における原料ガス流量の初期揺らぎや緩慢な立上りが無く、カーボンナノ構造物 8 の初期成長を積極的に行わせ、カーボンナノ構造物 8 の高さ成長や太さ成長を高効率にするだけでなく高密度成長をも可能にする。所定流量  $q$  の瞬時供給を可能にするために、原料ガスを電磁三方弁 24 により供給・遮断制御する高効率合成装置 2 を提供する。

**【選択図】** 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-081651
受付番号	50300476255
書類名	特許願
担当官	山内 孝夫 7676
作成日	平成 15 年 4 月 25 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	396020800
【住所又は居所】	埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号
【氏名又は名称】	科学技術振興事業団

## 【特許出願人】

【識別番号】	000205627
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区大手前 2 丁目 1 番 2 2 号
【氏名又は名称】	大阪府

## 【特許出願人】

【識別番号】	000208167
【住所又は居所】	大阪府大阪市西区靱本町 2 丁目 4 番 1 1 号
【氏名又は名称】	太陽東洋酸素株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】	000003942
【住所又は居所】	京都府京都市右京区梅津高畝町 4 7 番地
【氏名又は名称】	日新電機株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】	000206901
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号
【氏名又は名称】	大塚化学ホールディングス株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】	591040292
【住所又は居所】	大阪府大阪市城東区放出西 2 丁目 7 番 1 9 号
【氏名又は名称】	大研化学工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】	申請人 100084342
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区久太郎町 2 丁目 3 番 8 号 ハ イム船場 303 号

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】 三木 久巳

次頁無

【書類名】 手続補正書  
【提出日】 平成15年 4月22日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2003- 81651  
【補正をする者】  
    【識別番号】 302060306  
    【氏名又は名称】 大塚化学株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100084342  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 三木 久巳  
    【電話番号】 06-6263-2056  
【発送番号】 029885



**【手続補正 1】****【補正対象書類名】** 特許願**【補正対象書類提出日】** 平成15年 3月24日**【補正対象項目名】** 特許出願人**【補正方法】** 変更**【補正の内容】****【特許出願人】****【持分】** 009/018**【識別番号】** 396020800**【氏名又は名称】** 科学技術振興事業団**【特許出願人】****【持分】** 004/018**【識別番号】** 000205627**【氏名又は名称】** 大阪府**【特許出願人】****【持分】** 002/018**【識別番号】** 000208167**【氏名又は名称】** 大陽東洋酸素株式会社**【特許出願人】****【持分】** 001/018**【識別番号】** 000003942**【氏名又は名称】** 日新電機株式会社**【特許出願人】****【持分】** 001/018**【識別番号】** 302060306**【氏名又は名称】** 大塚化学株式会社**【特許出願人】****【持分】** 001/018**【識別番号】** 591040292

【氏名又は名称】 大研化学工業株式会社

【その他】 特許出願人である大塚化学株式会社の識別番号を正しい  
識別番号「3 0 2 0 6 0 3 0 6」に訂正します。

【プルーフの要否】 要

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-081651
受付番号	50300660463
書類名	手続補正書
担当官	山内 孝夫 7676
作成日	平成 15 年 4 月 25 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【補正をする者】

【識別番号】	302060306
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 27 号
【氏名又は名称】	大塚化学株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100084342
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区久太郎町 2 丁目 3 番 8 号 ハ イム船場 303 号
【氏名又は名称】	三木 久巳

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届 (一般承継)  
【提出日】 平成15年10月31日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003- 81651  
【承継人】  
【識別番号】 503360115  
【住所又は居所】 埼玉県川口市本町四丁目1番8号  
【氏名又は名称】 独立行政法人科学技術振興機構  
【代表者】 沖村 憲樹  
【連絡先】 〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 独立行政法人科学技術振興機構 知的財産戦略室 佐々木吉正 TEL 03-5214-8486 FAX 03-5214-8417

【提出物件の目録】  
【物件名】 権利の承継を証明する書面 1  
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。

【物件名】 登記簿謄本 1  
【援用の表示】 平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかかる一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。

特願 2003-081651

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1998年 2月24日

名称変更

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

科学技術振興事業団

特願 2 0 0 3 - 0 8 1 6 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 0 5 6 2 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区大手前 2 丁目 1 番 2 2 号

氏 名

大阪府

特願 2 0 0 3 - 0 8 1 6 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 0 8 1 6 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 5 年 4 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市西区靱本町 2 丁目 4 番 1 1 号

氏 名

大陽東洋酸素株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 8 1 6 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 9 4 2 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市右京区梅津高畝町 4 7 番地

氏 名

日新電機株式会社



特願 2003-081651

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000206901]

1. 変更年月日

2003年 1月14日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市中心区大手通3丁目2番27号

氏 名

大塚化学ホールディングス株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 8 1 6 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 9 1 0 4 0 2 9 2 ]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 3 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市城東区放出西 2 丁目 7 番 1 9 号

氏 名

大研化学工業株式会社

特願 2003-081651

出願人履歴情報

識別番号

[302060306]

1. 変更年月日

2002年10月15日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

氏名

大塚化学株式会社

特願 2 0 0 3 - 0 8 1 6 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 3 3 6 0 1 1 5 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

氏 名

独立行政法人 科学技術振興機構